

PCT/JP03/05290  
16.05.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 4月24日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-122931

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-122931 ]

出 願 人  
Applicant(s):

旭化成株式会社

REC'D 06 JUN 2003

WIPO PCT

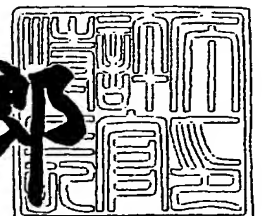
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031715

【書類名】 特許願

【整理番号】 X14-00536

【提出日】 平成14年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 95/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

    【氏名】 中島 滋夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

    【氏名】 白木 利典

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成株式会社

    【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011187

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アスファルト組成物

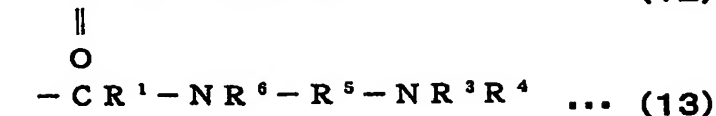
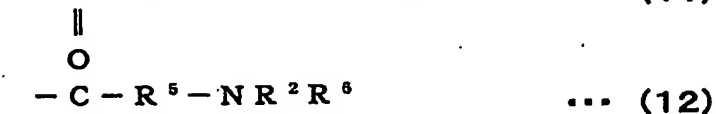
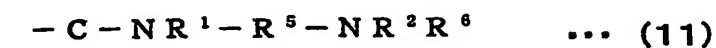
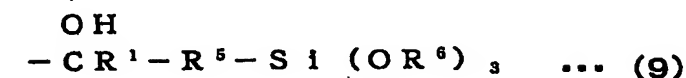
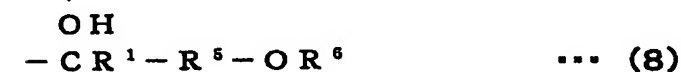
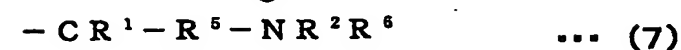
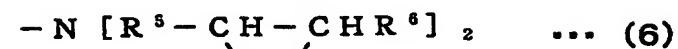
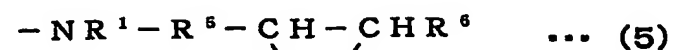
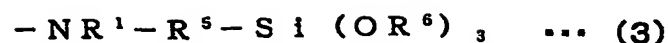
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と共役ジエンを主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B からなり、該重合体ブロック A 及び／又は該重合体ブロック B に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性ブロック共重合体、又はその水添物である成分（1-1）  
0.5～50 重量部、  
アスファルトである成分（2）  
100 重量部、  
および硫黄である成分（3）  
0.01～10 重量部  
からなるアスファルト組成物。

【請求項 2】 成分（1-1）に、架橋剤成分（4）を成分（1-1）に結合している官能基 1 当量あたり 0.3～10 モル反応させて得られる二次変性ブロック共重合体である成分（1-2）  
0.5～50 重量部、  
アスファルトである成分（2）  
100 重量部、  
および硫黄である成分（3）  
0.01～10 重量部  
からなるアスファルト組成物。

【請求項 3】 成分（1-1）に、下記式（1）～式（14）から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアスファルト組成物。

【化1】



(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素、又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基、 $R^5$ は炭素数1～48の炭化水

素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数 1～48 の炭化水素鎖である。なお  $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び  $R^5$  の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$  は水素、又は炭素数 1～8 のアルキル基である。)

【請求項 4】 架橋剤成分 (4) が、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤である請求項 2 または 3 に記載のアスファルト組成物。

【請求項 5】 変性ブロック共重合体が、有機リチウム化合物を重合触媒として得たブロック共重合体の活性リチウム末端に、官能基を含有する変性剤を付加させて製造されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアスファルト組成物。

【請求項 6】 変性ブロック共重合体の水添物が、有機リチウム化合物を重合触媒として得たブロック共重合体の活性リチウム末端に、官能基を含有する変性剤を付加させ、その後水素を添加して製造されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアスファルト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性が良好で、高温貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物に関し、更に詳しくは、特定の官能基を含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体又はその水添物とアスファルト及び硫黄からなるアスファルト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。そのポリマーの具体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレ

ート共重合体、ゴムラテックス、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体等が使用されている。

#### 【0003】

しかしながら、近年、道路通行車両の増大、或いは高速化といった事情に伴って、優れた強度、耐摩耗性のアスファルト混合物、さらに、強度、耐摩耗性を保持しつつ、こういった高速での排水性改良や騒音低減化を目的として、開粒度の高いアスファルト混合物の要求がますます高まっている。このため、より高い軟化点や曲げ応力、骨材把握力などの機械的強度が必要とされ、例えば上記ブロック共重合体の分子量を上げることにより改良することが試みられているが、このような方法では高温貯蔵時の貯蔵安定性が充分でなく、溶融粘度が高くなり、道路舗装時の施工性が劣る。

#### 【0004】

このため、一般にはアロマ系オイルの添加、硫黄や過酸化物の添加による架橋で貯蔵安定性を改良することが行われている。例えば、特公昭57-24385号公報には硫黄の使用が、特公平1-13743号公報には特定構造のポリスルフィドの使用が、特開平3-501035号公報には硫黄と加硫剤、硫黄供与体加硫促進剤の併用が開示されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとしている課題】

しかしながら、かかる改良方法においても未だに満足できる結果が得られておらず、軟化点、曲げ特性、骨材把握性に優れ、且つ高温貯蔵性に優れる改質材はこれまで見出されていないのが現状であり、さらなる改良が望まれていた。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体又はその水添物とアスファルトとの組成物の特性改良について鋭意検討した結果、アスファルトと特定の官能基を有する変性ブロック共重合体又はその水添物から成る組成物に硫黄を組み合わせることにより軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性が良好で高温貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物が得られることを見い

だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

即ち本発明は、以下のとおりである。

1. ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなり、該重合体ブロックA及び／又は該重合体ブロックBに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性ブロック共重合体、又はその水添物である成分(1-1) 0.5～50重量部、  
アスファルトである成分(2) 100重量部、  
および硫黄である成分(3) 0.01～10重量部  
からなるアスファルト組成物。

【0008】

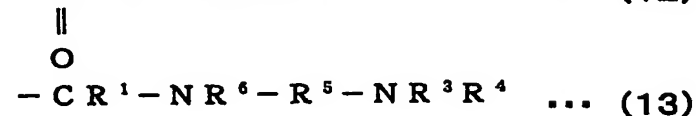
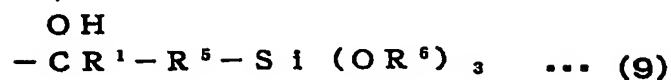
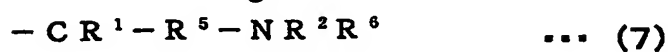
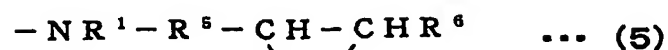
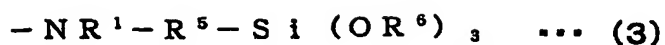
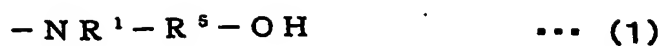
2. 成分(1-1)に、架橋剤成分(4)を成分(1-1)に結合している官能基1当量あたり0.3～10モル反応させて得られる二次変性ブロック共重合体である成分(1-2) 0.5～50重量部、  
アスファルトである成分(2) 100重量部、  
および硫黄である成分(3) 0.01～10重量部  
からなるアスファルト組成物。

【0009】

3. 成分(1-1)に、下記式(1)～式(14)から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする上記1又は2に記載のアスファルト組成物。

【0010】

## 【化2】



## 【0011】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素、又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選ばれ

る官能基を有する炭素数 1 ～ 2 4 の炭化水素基、 $R^5$  は炭素数 1 ～ 4 8 の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数 1 ～ 4 8 の炭化水素鎖である。なお  $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び  $R^5$  の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$  は水素、又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基である。）

【 0 0 1 2 】

4. 架橋剤成分 (4) が、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤である上記 2 または 3 に記載のアスファルト組成物。

【 0 0 1 3 】

5. 変性ブロック共重合体が、有機リチウム化合物を重合触媒として得たブロック共重合体の活性リチウム末端に、官能基を含有する変性剤を付加させて製造されていることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のアスファルト組成物。

【 0 0 1 4 】

6. 変性ブロック共重合体の水添物が、有機リチウム化合物を重合触媒として得たブロック共重合体の活性リチウム末端に、官能基を含有する変性剤を付加させ、その後水素を添加して製造されていることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のアスファルト組成物。

【 0 0 1 5 】

本発明について、以下具体的に説明する。

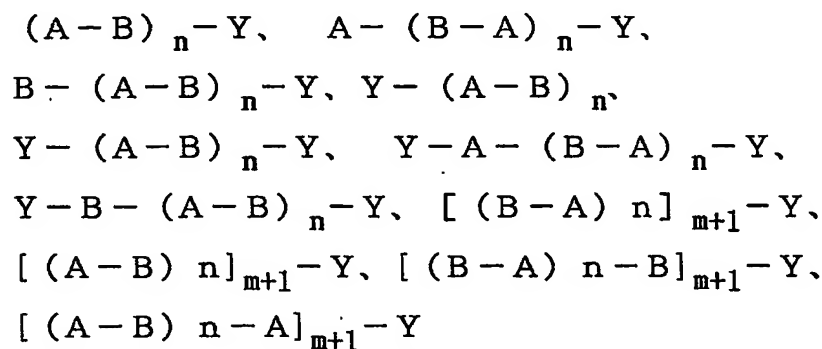
本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体、又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に 5 ～ 9 5 重量%、より好ましくは 1 0 ～ 9 0 重量%、更に好ましくは 1 5 ～ 8 5 重量%である。本発明においては、特に 5 ～ 6 0 重量%、好ましくは 1 0 ～ 5 5 重量%、更に好ましくは 1 5 ～ 5 0 重量%の範囲が推奨される。

【 0 0 1 6 】

ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭 3 6 - 1 9 2 8 6 号公報

、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭51-49567号公報、特改昭59-166518号公報などに記載された方法が挙げられる。これらの方法で得られるブロック共重合体のリビング末端に後述する変性剤を付加反応することにより本発明で使用する官能基含有変性ブロック共重合体を得られ、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。

## 【0017】



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体である。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の正数、一般に1～5の整数である。mは1以上の正数、一般に1～10の整数である。Yは、後述する官能基を有する原子団が結合している変性剤の残基を示す。Yを後述するメタレーション反応で付加させる場合、YはAブロック及び／又はBブロックの側鎖に結合している。また、Yに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。)

## 【0018】

尚、上記において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックAとはビニル芳香族炭化水素を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び／又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主体とする重合体ブロックBとは共役ジエンが50重量%を超える量で、好ましくは70重量%以上含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び／又は共役ジエン

単独重合体ブロックを示す。

【0019】

共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体部分には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。本発明で使用するブロック共重合体は、上記一般式で表されるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

【0020】

また本発明で使用する変性ブロック共重合体又はその水添物中において、該変性ブロック共重合体又はその水添物中にビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックが組み込まれている場合、ビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックの割合（以下、ビニル芳香族炭化水素のブロック率という）を50wt%以上、より好ましくは50～97wt%、さらに好ましくは60～95wt%に調整することが、伸びに優れた組成物を得るうえで好ましい。

【0021】

またビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックの分子量は、一般に0.5万～50万、好ましくは0.7～20万であることが推奨される。ビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、例えば四塩化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより水添されていないブロック共重合体を酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロック成分（ただし重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロック成分は除かれている）を用いて、次式から求められる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック率（％）

$$= (\text{ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックの質量} \\ \text{／ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の質量}) \times 100$$

【0022】

本発明において、ブロック共重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変える

ことができ、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合は一般に5～90%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量は一般に3～80%である。但し、ブロック共重合体として水添物を使用する場合のマイクロ構造は、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合は好ましくは10～80%、更に好ましくは25～75%であり、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量は好ましくは5～70%である。

#### 【0023】

本発明において、共役ジエンとは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一つのブロック共重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。又、ビニル芳香族重合体としては、スチレン、*O*-メチルスチレン、*P*-メチルスチレン、*P*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、などがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは一つのブロック共重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。

#### 【0024】

本発明において、ブロック共重合体の製造に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0025】

又、ブロック共重合体の製造に用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-ブ

ロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。又、有機リチウム化合物は、ブロック共重合体の製造において重合途中で1回以上分割添加してもよい。

## 【 0 0 2 6 】

本発明において、ブロック共重合体の製造時重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしては、トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

## 【 0 0 2 7 】

本発明において、ブロック共重合体を製造する際の重合温度は、一般に-10℃乃至150℃、好ましくは30℃乃至120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

## 【 0 0 2 8 】

本発明において、成分(1-1)の変性ブロック共重合体又はその水添物は、

該変性ブロック共重合体又はその水添物を構成する重合体ブロック A 及び／又は重合体ブロック B に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合しているブロック共重合体又はその水添物である。

かかる官能基を有する原子団が結合しているブロック共重合体を得る方法は、ブロック共重合体のリビング末端に官能基を有する原子団が結合している変性剤、或いは官能基を公知の方法で保護した原子団が結合している変性剤を反応させる方法が一般的である。他の方法としては、ブロック共重合体に有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、ブロック共重合体に有機アルカリ金属が付加した重合体に上記の変性剤を反応させる方法が上げられる。後者の場合、ブロック共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の原子団を反応させる方法が推奨される。変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基にすることができる。

#### 【 0 0 2 9 】

尚、本発明においては、ブロック共重合体のリビング末端に変性剤を反応させる際に、一部変性されていないブロック共重合体が成分（1-1）の変性ブロック共重合体に混在しても良い。成分（1-1）の変性ブロック共重合体に混在する未変性のブロック共重合体の割合は、70%重量%以下、好ましくは60%重量%以下、より好ましくは50%重量%以下であることが推奨される。

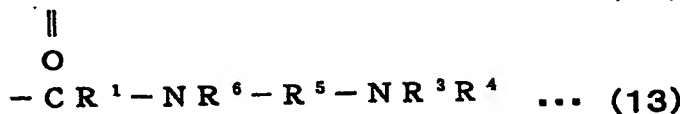
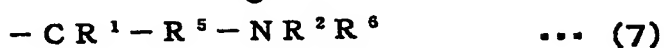
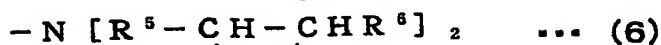
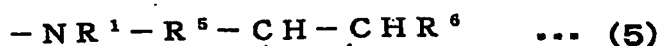
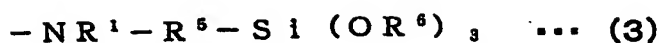
本発明において、成分（1-1）を使用したアスファルト組成物は、ブロック共重合体又はその水添物に結合している原子団が水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有するためアスファルトとの親和性が高く、アスファルトを構成する成分との間の水素結合等の化学的な結合により相互作用が効果的に発現され、また、本発明で規定する架橋剤との間に化学的な結合を生じて本発明が目的とする特性に優れたアスファルト組成物を得ることができる。また、後述する成分（1-2）を使用したアスファルト組成物においても同様の作用効果が発現される。

【 0 0 3 0 】

本発明において、成分（１－１）の変性ブロック共重合体又はその水添物は、下記式（１）～式（１４）から選ばれる官能基を少なくとも１個有する原子団が少なくとも１個結合している変性ブロック共重合体又はその水添物であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

【化 3】



【0032】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素、又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基からなる群から選ばれ

る官能基を有する炭素数 1 ～ 2 4 の炭化水素基、 $R^5$ は炭素数 1 ～ 4. 8 の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数 1 ～ 4. 8 の炭化水素鎖である。なお  $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び  $R^5$  の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$ は水素、又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基である。)

## 【 0 0 3 3 】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合しているブロック共重合体又はその水添物 (1) を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

## 【 0 0 3 4 】

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

また、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

また、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルブトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルフェノキシシランが挙げられる。

## 【0037】

また、トリス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)メトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-エチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-エチルジエトキシシランが挙げられる。

## 【0038】

さらに、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジブトキシシ

ラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - メチルジフェノキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルメトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジエチルエトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルエトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルプロポキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルブトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルフェノキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジエチルメトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - メチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジエチル - 2 - イミダゾリジノン、N, N' - ジメチルプロピレンウレア、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

## 【0039】

上記の変性剤を反応させることにより、重合体ブロック A 及び／又は重合体ブロック B に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が結合している変性剤の残基が少なくとも 1 個結合しているブロック共重合体又はその水添物 (1 - 1) が得られる。変性ブロック共重合体又はその水添物に変性剤の残基が結合している位置は特に制限されないが、高温時における物性に優れた組成物を得るには重合体ブロック A に結合していることが好ましい。

## 【0040】

本発明において、ブロック共重合体の水添物は、上記で得られた変性ブロック共重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である (1) Ni、Pt、Pd、Ru 等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr 等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr 等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭 4 2 - 8 7 0

4号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

## 【0041】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

## 【0042】

水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1から15MPa、好ましくは0.2から10MPa、更に好ましくは0.3から5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

## 【0043】

本発明に使用されるブロック共重合体の水添物において、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満、或いは15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。更に、本発明では、水素添加ブロック共重合体において、共役ジエン化合物に基づくビニル結合の水

素添加率が 8 5 % 以上、好ましくは 9 0 % 以上更に好ましくは 9 5 % 以上であることが、熱安定性に優れたアスファルト組成物を得る上で推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、ブロック共重合体中に組み込まれている水素添加前の共役ジエン中のビニル結合の内、水素添加されたビニル結合の割合を云う。

## 【 0 0 4 4 】

なお、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を 5 0 % 以下、好ましくは 3 0 % 以下、更に好ましくは 2 0 % 以下にすることが好ましい。本発明で使用する変性ブロック共重合体又はその水添物の分子量は、3 万～1 0 0 万、好ましくは 5 万～8 0 万、更に好ましくは 7 ～6 0 万である。分子量が 3 万未満の場合は、アスファルト組成物の軟化点や機械的強度が劣り、1 0 0 万を超えるとアスファルトへの溶解性が劣るため好ましくない。

## 【 0 0 4 5 】

本発明において、ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合含量は、赤外分光光度計（例えば、ハンプトン法）や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、変性ブロック共重合体又はその水添物の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピーク面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。

## 【 0 0 4 6 】

上記のようにして得られた変性ブロック共重合体又はその水添物の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、変性ブロック共重合体又はその水添物を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、変性ブロック共重合体又はその水添物の

溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明で使用する変性ブロック共重合体又はその水添物には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明のアスファルト組成物において、成分（1-1）の変性ブロック共重合体又はその水添物として、

（1-A）ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする1個の重合体ブロックを有するブロック共重合体又はその水添物10～90重量%、好ましくは20～80重量%

（1-B）ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、しかも本発明で規定する原子団を有するブロック共重合体又はその水添物90～100重量%、好ましくは80～20重量%

からなるブロック共重合体組成物、

## 【 0 0 4 8 】

或いは、

（1-C）ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする1個の重合体ブロックを有し、しかも本発明で規定する原子団を有するブロック共重合体又はその水添物10～90重量%、好ましくは20～80重量%

（1-D）ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックを有し、しかも本発明で規定する原子団を有するブロック共重合体又はその水添物90～100重量%、好ましくは80～20重量%

から成るブロック共重合体組成物

を使用することが、軟化点と相分離安定性のバランス性能に優れたアスファルト組成物を得る上で推奨される。

## 【 0 0 4 9 】

これらのブロック共重合体の分子量（GPCによる測定において、標準ポリスチレン換算でのピーク分子量）は、成分（1-A）又は（1-C）が3万～15万、好ましくは4万～14万、更に好ましくは5万～13万であり、成分（1-B）又は（1-D）が10万～30万、好ましくは12万～28万、更に好ましくは14万～26万であることが、アスファルト組成物の軟化点と相分離安定性のバランス性能の点でとりわけ好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

本発明において、成分（1-A）および成分（1-B）からなるブロック共重合体組成物、又は（1-C）及び（1-D）からなるブロック共重合体組成物は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させ、次いで、ブタジエンを重合させ、さらに場合によりこれらの操作を繰り返す方法によりそれぞれの共重合体を重合し、必要により変性剤を反応させた後、混合する事により得ることができる。

その際、分子量は有機リチウム化合物量を制御することにより調整される。各成分の混合方法は、重合反応終了後、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させた各成分の重合溶液を所定の組成でブレンドし、例えばスチームストリッピングなどを行って重合溶媒を分離した後、乾燥することにより得ることができる。また個別に重合溶媒を分離、乾燥して得られたポリマーをロール等でブレンドして得ることもできる。

## 【 0 0 5 1 】

また、成分（1-A）および成分（1-B）からなるブロック共重合体組成物、又は（1-C）と（1-D）からなるブロック共重合体組成物は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で、成分（1-A）又は（1-C）を重合した後、重合系内に上述した変性剤の内カップリング反応が可能な変性剤を有機リチウム化合物に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を成分（1-B）或いは（1-D）とすることで、同一反応系内で所期の組成物を得ることができる。

## 【 0 0 5 2 】

次に、本発明に使用される成分（２）のアスファルトは、石油精製の際の副産物（石油アスファルト）または天然の産出物（天然アスファルト）として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを上げることができ、その主成分は瀝青（ピチューメン）と呼ばれるものである。具体的にはストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。

## 【 0 0 5 3 】

本発明において好ましいアスファルトは、針入度が 3 0 ～ 3 0 0、好ましくは 4 0 ～ 2 0 0、更に好ましくは 4 5 ～ 1 5 0 のストレートアスファルトである。本発明のアスファルト組成物において、成分（１－１）の変性ブロック共重合体又はその水添物の配合割合は、アスファルト 1 0 0 重量部に対して 0. 5 ～ 5 0 重量部、好ましくは 1 ～ 3 0 重量部、更に好ましくは 3 ～ 2 0 重量部である。

更に、本発明に使用される成分（３）の硫黄は、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶製性硫黄、不活性硫黄などであり、その他に塩化硫黄、二硫化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄含有化合物などを使用することもできる。また硫黄と併用して、架橋促進剤を使用することでき、スルフェンアミド系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、アルデヒド・アミン系、アルデヒド・アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系、ザンテート系などが必要に応じた量使用される。

## 【 0 0 5 4 】

架橋促進剤の具体例としては、ジフェニル・グアニジン、*n*-ブチルアルデヒド-アニル縮合品、ヘキサメチレン・テトラミン、2-メルカプトベンゾチアゾール、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド、チオカルバニリド、テトラメチルチウラム・モノスルフィド、ジメチル・ジチオカルバミン酸ナトリウム、イソプロピル・キサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。成分（３）の硫黄の使用量は、成分（２）のアスファルト 1 0 0 重量部に対して、0. 0 1 ～ 1 0 重量部、好ましくは 0. 0 5 ～ 5 重量部、更に好ましくは 0. 1 ～ 2

重量部である。また架橋促進剤を使用する場合、その使用量は、成分（２）のアスファルト１００重量部に対して、０．０１～１０重量部、好ましくは０．０５～５重量部、更に好ましくは０．１～２重量部である。

## 【００５５】

本発明においては、重合体ブロックＡ及び／又は重合体ブロックＢに水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも１個有する原子団が少なくとも１個結合している変性ブロック共重合体又はその水添物である成分（１－１）に、架橋剤成分（４）を予め反応させた二次変性ブロック共重合体（本発明では成分（１－２）と規定）を成分（２）と配合してアスファルト組成物とすることができる。成分（１－１）に成分（４）を予め反応させる場合、成分（４）の使用量は、成分（１－１）に結合されている官能基１当量あたり０．３～１０モル、好ましくは０．４～５モル、更に好ましくは０．５～４モルである。

## 【００５６】

成分（１－１）と成分（４）を予め反応させる方法は、溶融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法など上げられる。本発明のアスファルト組成物において、成分（１－２）の二次変性ブロック共重合体又はその水添物の配合割合は、アスファルト１００重量部に対して０．５～５０重量部、好ましくは１～３０重量部、更に好ましくは３～２０重量部である。成分（１－２）を成分（２）と配合してアスファルト組成物とする場合、成分（２）１００重量部に対して、更に成分（４）を０．０１～２０重量部、好ましくは０．０２～１０重量部、更に好ましくは０．０５～７重量部配合することができる。

## 【００５７】

本発明において、成分（４）の架橋剤は、変性ブロック共重合体又はその水添物である成分（１－１）の官能基と反応性を有する官能基を有する架橋剤である。成分（４）の架橋剤として好ましいものは、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤であり、とりわけかかる官能基を少なくとも２個有する架橋剤が好ましい。

## 【0058】

成分(4)の架橋剤として具体的なものは、次のようなものが上げられる。カルボキシル基を少なくとも2個有する架橋剤としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などである。これらは酸無水物基の形であっても良く、かかる架橋剤としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸などである。

## 【0059】

酸無水物基を少なくとも2個有する架橋剤としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキシテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸混合物などである。イソシアネート基を少なくとも2個有する架橋剤としてはトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナートなどである。シラノール基を少なくとも2個有する架橋剤としては成分(1-1)のブロック共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているシラン化合物に加水分解物などが上げられる。アルコキシシラン基を少なくとも2個有する架橋剤としてはビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン、エトキシシロキサンオリゴマーの他、成分(1-1)の変性ブロック共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているシラン化合物などである。

## 【0060】

さらに、エポキシ基を少なくとも2個有する架橋剤としてはエチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレートその他、成分(1-1)の変性ブロック共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているエポキシ化合物などである。特に好ましい架橋剤は、無水マレイン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシアナート、テトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等である。

## 【0061】

本発明においては、シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤の具体例としては、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドが挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

また、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル、メチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

さらに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等があげられる。

好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基及び／又は硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものであり、その例としてはビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラス

ルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、成分(2)のアスファルト100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部、更に好ましくは0.1~5重量部が推奨される。

## 【0064】

本発明においては、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、クレー、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、スラッグウール、ガラス繊維などの無機充填剤が挙げられる。

## 【0065】

さらに、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)などに記載されたものが挙げられる。

## 【0066】

## 【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって

何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、ブロック共重合体及びその水添物の特性、アスファルト組成物の物性の測定は、次のようにして行った。

#### A. 変性ブロック共重合体等の特性

##### 1) スチレン含有量

紫外線分光光度計（日立UV200）を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

##### 2) ビニル結合及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

【0067】

##### 3) 分子量

GPC〔装置はウォーターズ社製で、ポリスチレン系ゲルを充填剤〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピーク面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。

【0068】

##### 4) 未変性ブロック共重合体の割合

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに変性した成分が吸着する特性を応用し、変性ブロック共重合体と低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、上記3)で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性ブロック共重合体の割合と、シリカ系カラムGPC〔装置はデュポン社製：Zorbax〕で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性ブロック共重合体の割合を比較し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定した。未変性ブロック共重合体の割合は、シリカカラムへ吸着しなかったものの割合である。

【0069】

## B. 変性ブロック共重合体等の調製

なお、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ピス ( $\eta$  5-シクロペンタジエニル) チタニウムジ- (p-トリル) 40 ミリモルと分子量が約 1, 000 の 1, 2-ポリブタジエン (1, 2-ビニル結合量約 85%) 150 グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノール 40 ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

## 【0070】

## a. ポリマー 1

攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 重量%) を投入した。次いで n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミンを添加し、70℃で 1 時間重合した後、予め精製したブタジエン 70 重量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 重量%) を加えて 70℃で 1 時間重合し、その後更に予め精製したスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 重量%) を投入して 70℃で 1 時間重合した。

## 【0071】

次に、上記で得られたリビングポリマーに、変性剤として 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (以後、変性剤 M1 と呼ぶ) を重合に使用した n-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加した。

得られた変性ブロック共重合体 (ポリマー 1) は、スチレン含有量が 30 重量%、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は 95%、ビニル結合量が 15%、重量平均分子量が 11.0 万であった。

## 【0072】

## b. ポリマー 2

スチレン 12.5 重量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 重量%) を投入

重合した後、ブタジエン 7 5 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 2 0 重量％）を加えて重合し、その後スチレン 1 2 . 5 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 2 0 重量％）を投入して重合した以外はポリマー 1 と全く同様の方法で変性ブロック共重合体（ポリマー 2）を得た。得られたポリマー 2 は、スチレン含有量が 2 5 重量％、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は 9 8 ％、ビニル結合量が 1 3 ％、重量平均分子量が 1 3 . 0 万の変性ブロック共重合体を得た。次に、該変性ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液に、該ポリマーに結合する官能基 1 当量あたり 1 モルの無水マレイン酸（以後、架橋剤 D 1 と呼ぶ）を添加して反応させ、二次変性ブロック共重合体（ポリマー 2）を得た。得られたポリマー 2 には、安定剤としてオクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重量部添加した。

## 【 0 0 7 3 】

## C. アスファルト組成物の調製

7 5 0 ミリリットルの金属缶にストレートアスファルト 6 0 - 8 0 [日本石油（株）製] を 4 0 0 g 投入し、1 8 0 ℃のオイルバスに金属缶を十分に浸す。次に、熔融状態のアスファルトの中に所定量の重合体等を攪拌しながら少量ずつ投入する。完全投入後 5 0 0 0 r p m の回転速度で 9 0 分間攪拌してアスファルト組成物を調製した。

## 【 0 0 7 4 】

## D. アスファルト組成物の特性

## 1) 軟化点（リング&amp;ボール法）

J I S - K 2 2 0 7 に準じ、規定の環に試料を充填し、グリセリン液中に水平に支え、試料の中央に 3 . 5 g の球を置き、液温を 5 ℃ / m i n の速で上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れた時の温度を測定した。

## 2) 熔融粘度

1 8 0 ℃でブルックフィールド型粘度計により測定した。

## 3) 針入度

J I S - K 2 2 0 7 に準じ、恒温水浴槽で 2 5 ℃に保った試料に規定の針が

5秒間に進入する長さを測定した。

#### 4) 伸度

JIS-K 2207に準じ、試料を形枠に流し込み、規定の形状にした後、恒温水浴内で4℃に保ち、次に試料を5 cm/minの速度で引っ張ったとき、試料が切れるまでに伸びた距離を測定した。

#### 【0075】

#### 5) 接着強さ

帆布にトルエンに溶かしたアスファルト組成物をコーターで帆布上にアスファルト組成物を塗布し、室温乾燥1時間後、70℃オーブンで7分間乾燥させ、完全にトルエンを蒸発させた。次に、アスファルト組成物を塗布した帆布を被着体である表面が平滑な御影石と共に70℃オーブンに1時間入れ、取り出し後速やかに荷重1 kgのローラーで2回圧着した。そして、23℃の恒温室で帆布と御影石の180℃剥離試験を行い、接着強さを測定した。

#### 【0076】

#### 6) 低温曲げ特性

20 mm×20 mm×120 mmの形枠にアスファルト組成物を流し込み、余剰分をカットし、-20℃の低温槽に4時間以上養生後、速やかに取り出しスパンは80 mm、積荷速度100 mm/min、2点支持中央積荷方式で曲げ応力を測定した。

#### 7) 高温貯蔵安定性 (分離特性)

アスファルト組成物作製直後、内径50 mm、高さ130 mmのアルミ缶にアスファルト組成物をアルミ缶の上限まで流し込み、180℃のオーブン中に入れ、24時間後取り出し自然冷却させた。次に室温まで下がったアスファルト組成物を下端から4 cm、上端から4 cmのアスファルト組成物を採取し、それぞれ上層部と下層部の軟化点を測定し、その軟化点差を高温貯蔵安定性の尺度とした。

#### 【0077】

#### 【実施例1～3、および比較例1～4】

ポリマー1を用い、表1記載の材料及び配合処方に従い以下の試験を行った。

750ミリリットルの金属缶にストレートアスファルト60-80〔日本石油（株）製〕を400g投入し、180℃のオイルバスに金属缶を十分に浸す。次に、所定量のポリマー1と硫黄（金華印微粉硫黄、鶴見化学工業（株）製）を熔融状態にし攪拌しているアスファルトの中に少量ずつ投入する。完全投入後5000rpmの回転速度で90分間攪拌してアスファルト組成物を調整した。その特性を表1に示す。

【0078】

【実施例4】

ポリマー2を表1の配合処方に従い実施例1と同様の方法でアスファルト組成物を調整した。その特性を表1に示す。

【0079】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ブロック共重合体の配合量(重量部)	8	3	20	8	0.3	60	8	8
アスファルトの配合量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
硫黄の配合量(重量部)	0.1	4	0.05	0.1	5	0.2	0	12
軟化点 (°C)	93	87	99	91	54	高粘度	84	高粘度
熔融粘度 (cP)	570	420	595	470	250	のため	410	のため
針入度 (1/10mm)	40	42	57	37	58	測定	35	測定
伸 度 (cm)	82	80	88	81	12	不可	92	不可
接着強さ (gf/10mm)	4750	4010	5200	4130	150		2920	
曲げ応力 (N/mm <sup>2</sup> )	10.4	9.2	12.8	11.5	3.6		8.2	
高温貯蔵安定性	18	17	20	17	10	同上	22	同上
軟化点差 (°C)								

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明のアスファルト組成物は、各アスファルト特性バランスに優れ、高温貯蔵性にも優れるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性等の各特性バランスに優れ、且つ高温貯蔵安定性に優れるアスファルト組成物を提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック A と共役ジエンを主体とする重合体ブロック B に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性ブロック共重合体又はその水添物成分 0.5 ～ 50 重量部、アスファルト成分 100 重量部、および硫黄成分 0.01 ～ 10 重量部からなるアスファルト組成物。

【選択図】 選択図なし

特2002-122931

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社